Beitrag zur Kenntnis

der

Reduktion homologer Anthrachinone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludewigs-Universität Giessen

vorgelegt von

Franz Eckhardt

aus Schönfeld.

Giessen 1896.

Grossh. Hof- und Universitäts-Druckerei Curt von Münchow.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0116

Seiner lieben Mutter

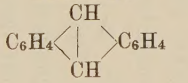
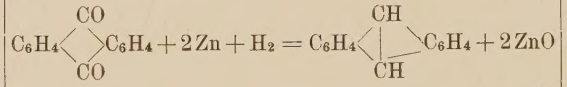
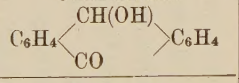
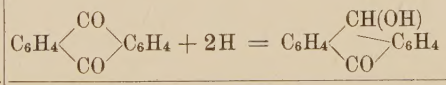
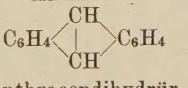
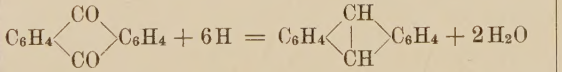
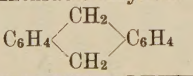
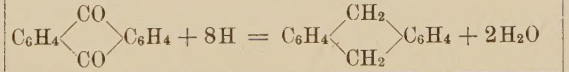
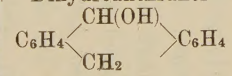
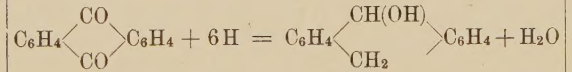
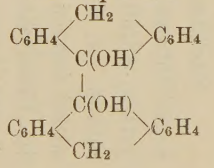
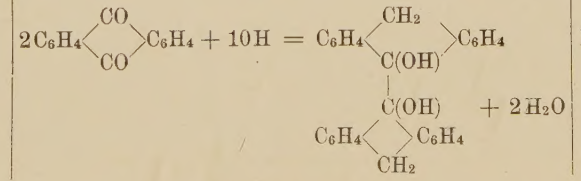
aus

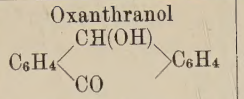
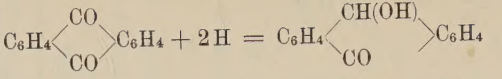
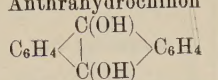
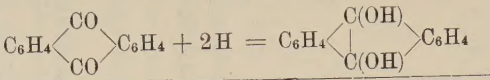
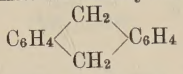
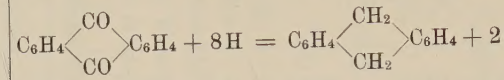
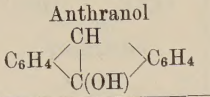
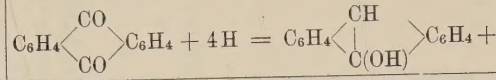
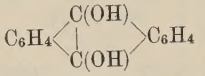
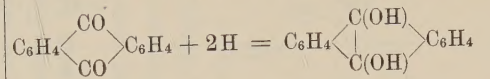
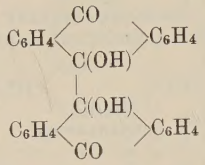
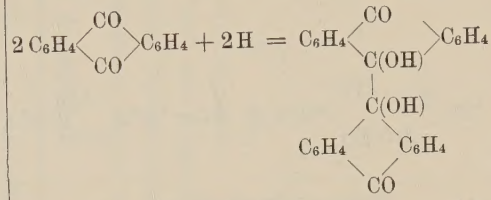
Dankbarkeit und Verehrung

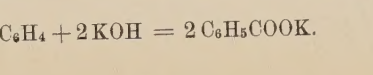
gewidmet.

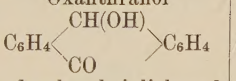
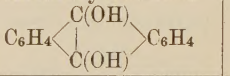
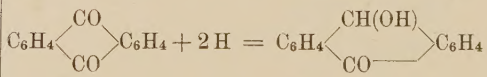
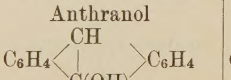
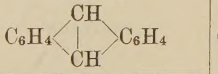
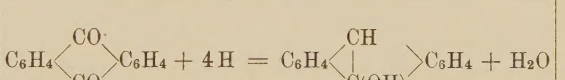
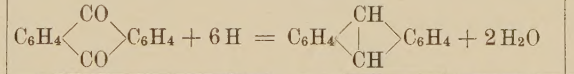
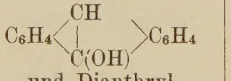
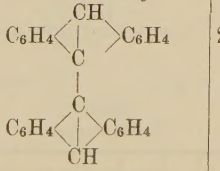
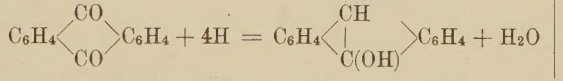
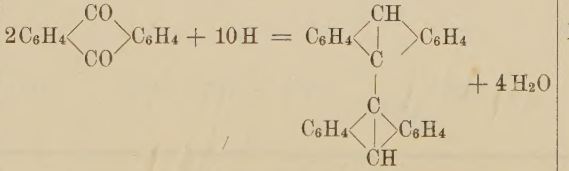
Nachdem Graebe und Liebermann im Jahre 1868 die Konstitutionsformel des Anthrachinons erkannt und bewiesen hatten, wandte man sich unter anderem auch daran, das Anthrachinon zu reduzieren. Die verschiedenartigsten Reduktionsmittel kamen zur Anwendung, und ebenso verschieden waren die Resultate. Da sich vorliegende Beiträge auf demselben Gebiete bewegen, erschien es mir angebracht, eine Zusammenstellung des vorhandenen Materials zu unternehmen.

In folgendem befindet sich in der ersten Kolumne das angewandte Reduktionsmittel, in der zweiten das aus dem Anthrachinon erhaltene Reduktionsprodukt, in der dritten die Umsetzungsgleichung und in der vierten die Literaturangaben.

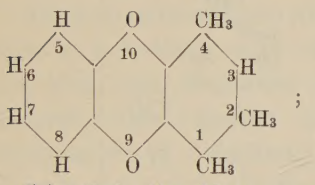
Reduktionsmittel	Reduktionsprodukt	Umsetzungsgleichung	Literatur
Glühender Zinkstaub	Anthracen 		Ber. 1. 49
	Oxanthranol 		A. 23. 137
Jodwasserstoff bei 150°	Anthracen 		
	Anthracendihydrür 		A. Supl. 7. 297
Zinkstaub und Ammoniak	Dihydroanthranol 		J. p. Ch. (2.) 23. 146
	Anthrapinakon 		Ber. 18. 3035

Reduktionsmittel	Reduktionsprodukt	Umsetzungsgleichung	Literatur
Zinkstaub und wässriges Alkali	Oxanthranol 		A. 160. 126
ebenso: Zinkstaub und Barythydrat	Anthrahydrochinon 		A. (1882) 212. 65
Jodwasserstoff und Phosphor	Anthracendihydür 		B. 9 (1876) 1201
	Anthranol 		A. (1882) 212. 5 u. 6
Alkali bei hoher Temperatur	Anthrahydrochinon 		B. 3 (1870) 635
	Anthrachinonhydron 		

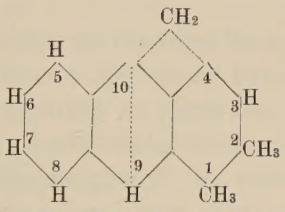
Die Reduktion wird in diesem Falle dadurch ermöglicht, dass sich ein Teil der Substanz zersetzt und Wasserstoff dabei frei wird. Bei längerer Einwirkung tritt vollständiger Zerfall des Anthrachinonmoleküls nach folgender Gleichung ein. 

Reduktionsmittel	Reduktionsprodukt	Umsetzungsgleichung	Literatur
Natriumamalgam, Alkohol und Kali	Oxanthranol  und wahrscheinlich noch Anthrahydrochinon 		A. (1871) 160. 127 B. 13 (1880) 1596 B. 10 (1877) 926
Schwefelammonium bei hoher Temperatur	Anthranol  Anthracen 	 	B. 20 (1887) 2470
Zinn u. Eisessig und konzent. Salzsäure	Anthranol  und Dianthryl 	 	B. 20 1855.

Der Reduktion reiner homologer Anthrachinone wandte sich namentlich Prof. Dr. Elbs in Freiburg zu. Die von ihm angestellten Reduktionsversuche verliefen teilweise analog, teilweise erhielt er aber Körper. denen er z. B. folgende Struktur zuschreibt: Aus 1. 2. 4. Trimethylanthrachinon = $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H(CH_3)_3$, das Trimethylanthracylen = $C_6H_4\langle{C{-}CH_2 \atop CH}\rangle C_6H(CH_3)_2$



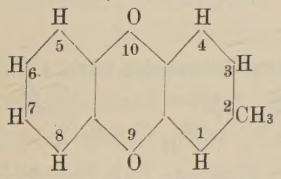
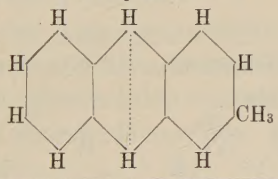
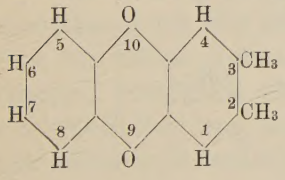
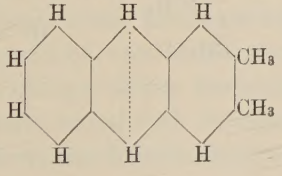
Trimethylanthrachinon.

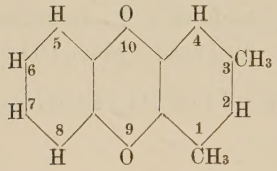
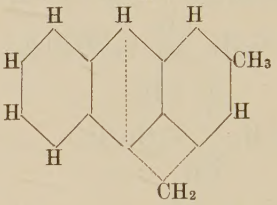
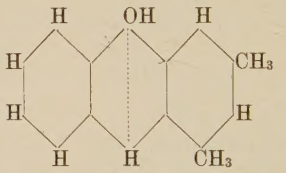
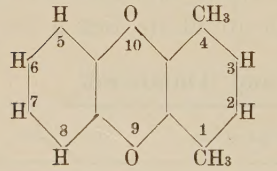
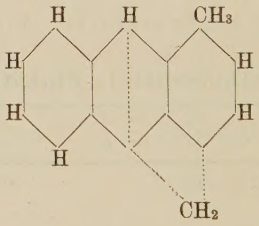
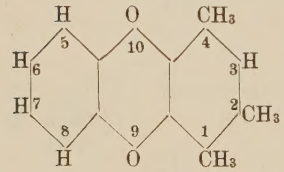
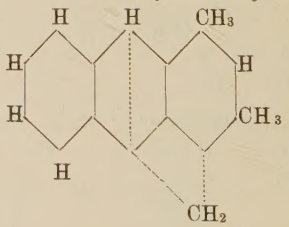


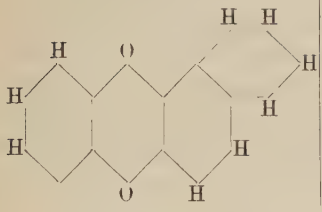
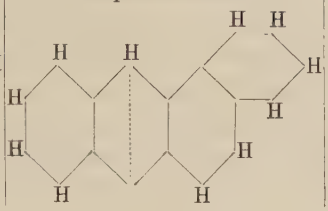
Trimethylanthracylen.

Als Reduktionsmittel wandte er Zinkstaub und Ammoniak an. Ein sicherer Beweis für obenstehende Strukturformel ist allerdings nicht erbracht. Folgende Resultate liegen vor.

Reduktionsmittel: Zinkstaub und Ammoniak.

Homologes Antrachinon	Reduktionsprodukt	Literatur
2 Methylanthrachinon 	2 Methylanthracen 	v. Perger. J. p. Ch. [2] 43. 146.
2. 3. Dimethylanthrachinon 	2. 3. Dimethylanthracen 	Elbs, Eurich. B. XX. 1363. J. p. Ch. [2] 41. 5.

Homologes Antrachinon	Reduktionsprodukt	Literatur
1. 3. Dimethylanthrachinon 	1. 3. Dimethylanthracylen und 1. 3. Dimethylanthranol  und 	Elbs, Günther, B. 20 1365 J. p. Ch. [2] 41. 15. 41. 21.
1. 4. Dimethylanthrachinon 	1. 4. Dimethylanthracylen 	Elbs. J. p. Ch. [2] 41. 25
1. 2. 4. Trimethylanthrachinon 	1. 2. 4. Trimethylanthracylen 	Elbs. J. p. Ch. [2] 41

Homologes Anthrachinon	Reduktionsprodukt	Literatur
Naphtanthrachinon 	Naphtanthracen 	Elbs. B. 19 2209.

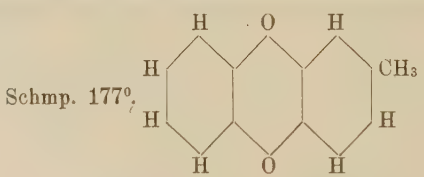
Diejenigen homologen Anthrachinone, welche keine Methylgruppe in o-Stellung zum Chinoncarbonyl angelagert haben, lassen sich (mit Zinkstaub und Ammoniak) zu Anthracenen reduzieren, steht dagegen in einem Anthrachinonkern eine Methylgruppe in o-Stellung zum Chinoncarbonyl, so bilden sich unter gleichen Bedingungen Anthracylene, deren Struktur, wie schon bemerkt, noch nicht ganz aufgeklärt ist. Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. K. Elbs liess ich nun auf solche homologe Anthrachinone, welche einmal Methylgruppen in o-Stellung zum Chinoncarbonyl nicht angelagert haben und einmal solche besitzen, ein Gemisch von Zinn, Eisessig und conc. Salzsäure einwirken. Nach den Untersuchungen von Liebermann und Gimbel konnte hierbei die Bildung von Anthranolen und Dianthrylen vermutet werden.

Bei der Darstellung der Ausgangsprodukte richtete ich mich ganz nach den Angaben von Elbs im Journal für praktische Chemie, dessen Verfahren die gewünschten befriedigenden Ausbeuten giebt. Für die Laboratoriumspraxis ist vielleicht folgendes von einigem Wert:

Als Kondensationsmittel der Toluyl- und Xyloyl-o-benzoësäuren soll eine möglichst reine, konzentrierte Schwefelsäure von hohem Volumengewicht verwendet werden. Eine wässrige, womöglich chlorhaltige Säure bewirkt nicht nur zu starke Sulfonirung, sondern wirkt auch oxydierend ein, oft unter lebhafter, bisweilen stürmischer Entwicklung von Schwefel-

dioxyd. Selbst ein starker Zusatz von Phosphorpentoxyd vermag dies nicht zu verhindern. Zum andern soll bei der Trennung der Ammonsalze der ortho-, meta- und para-Xyloyl-ortho-benzoësäuren sehr peinlich verfahren werden, da selbst geringe Beimischungen den Schmelzpunkt des später erhaltenen Reduktionsprodukts ausserordentlich beeinflussen, eine Trennung der Isomeren aber kaum möglich ist. Ueberhaupt ist die Erfahrung gemacht worden, dass selbst die geringsten Beimengungen nicht kondensierter oder sulfonierter Substanz die Reduktion äusserst erschwerte, da die sich bildenden öligen Produkte das Zinn fast vollständig umhüllten und die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure auf dasselbe dadurch verhinderten. Späterhin wandte ich sogar sublimiertes Anthrachinon an, dessen Herstellung in grösserer Menge obwohl zeit- und substanzraubend, dennoch äusserst vorteilhaft für die Beschaffenheit des Reduktionsproduktes war.

Reduktion des β-Methylanthrachinons.



Schmp. 177°.

Zur Reduktion werden 10 g β-Methylanthrachinon mit 250 g Eisessig ins Sieden gebracht und allmählich 30 g Zinnfeilspähne eingetragen. Später werden dann 20—30 ccm conc. Salzsäure in kleinen Portionen hinzugefügt und die Flüssigkeit am Steigerohr bei so hoher Temperatur gehalten, dass eine regelmässige, gelinde Wasserstoffentwicklung sichtbar war.

Liebermann und Gimbel beobachteten bei demselben Verfahren am einfachen Anthrachinon ein mehrmaliges Dunkelwerden und Wiederaufhellen der Flüssigkeit und schon nach $^1/_4$ Stunde konnten sie Anthranol isolieren. Bei meinem Versuche mit β-Methylanthrachinon wird erst nach $^1/_2$ Stunde

ein Aufhellen der gelben Flüssigkeit bemerkt und nach Unterbrechung der Reaktion konnte konstatiert werden, dass neben meist unverändertem β-Methylanthrachinon in geringer Masse ein Reduktionsprodukt vorhanden sei. Ich vermutete die Anwesenheit von Oxanthranol. Eine Probe des Reduktionsgemisches hätte dann, mit Alkali deutlich alkalisch gemacht, eine rote Farbe annehmen müssen, da die Alkalisalze der Oxanthranole mit roter Farbe löslich sind. Die Lösung färbte sich jedoch in diesem Falle tief gelb. Die Reduktion ist erst nach Verlauf von 2—3 Stunden beendet, es wird dies dadurch konstatiert, dass die Liebermannsche Anthrachinonreaktion (Rotfärbung beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkali, nicht mehr auftritt. Die Flüssigkeit ist dann wasserhell geworden und bleibt so, auch nach dem Erkalten. Dieselbe wird noch heiss in mit Eis gekühltes, salzsäurehaltiges Wasser durch Glaswolle filtriert.

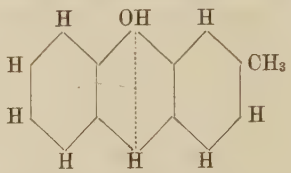
Bei langsamer Filtration scheidet sich das Reduktionsprodukt entweder weiss und milchig oder hellgelb und krystallinisch ab. Dasselbe wird stark abgesaugt, mit viel Wasser und Alkohol gewaschen, im Schwefelsäureexsikkator getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es werden kleine, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 86° erhalten. Aus Petroläther scheiden sich schöne, tafelförmige Krystalle, aus Aceton hellgelbe Nadeln aus. Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Ligroin und Eisessig. In hundert Teilen siedendem Alkohol lösen sich 36 Teile. Zwei Verbrennungen lieferten folgende Resultate.

I. Angewandte Substanz: 0,1140 g
Gefunden: 0,3610 g CO_2 = 86,36 % C.
0,0619 g H_2O = 6,03 % H.

II. Angewandte Substanz: 0,1027 g
Gefunden: 0,3244 g CO_2 = 86,14 % C.
0,0600 g H_2O = 6, 4 % H.

Berechnet für: $C_6H_4\begin{cases}CH\\|\\C(OH)\end{cases}C_6H_3.CH_3$ { 86,53 % C. / 5.77 % H.

Diese Elementaranalysen weisen auf das Vorhandensein eines Methylanthranols hin, das folgende Struktur haben wird.



Um den Anthranolcharakter nachzuweisen, wurde die Substanz:

1. mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert. Es bildete sich β-Methylanthrachinon zurück.
2. wurde das Anthranol in heisser Kalilauge, möglichst unter Luftabschluss, gelöst, die sofort entstandene trübe gelbe Lösung rasch filtriert und durch dieselbe in einem Kölbchen 1 Stunde lang erhitzte Luft durchgeleitet. Der ausgeschiedene Niederschlag erwies sich nach dem Trocknen und Sublimieren als β-Methylanthrachinon.
3. wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durch Gefrierpunktserniedrigung angestellt.

Lösungsmittel Phenol L = 13,0 g
Angewandte Substanz s = 0,1252 g
Konstante des Phenols K = 7500
Schmelzpunkt des Phenols 2,61°
„ der Mischung 2,25°
Temperaturerniedrigung $\Delta = 0{,}36°$

Nach Formel $M = K.\frac{s}{\Delta.L}$; $M = 200{,}8$

Berechnet $M = 208$.

Damit erscheint die bei 86° schmelzende Substanz als Anthranol genügend charakterisiert. Die Lösung derselben in Benzol zeigte jedoch oft eine mehr oder minder starke Fluorescenz, woraus ich auf die Anwesenheit eines, in geringer Menge auftretenden, reinen Anthracenkohlenwasserstoffes schloss. In der That gelingt es, nach vorausgegangener, ausnahmsweiser starker Reduktion durch schnelles Ausziehen des Reaktionsproduktes mit heissem Eisessig oder Benzol, gelbe Blättchen vom Schmelz-

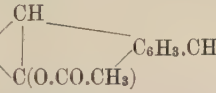
punkt 200° zu erhalten. Der Schmelzpunkt sowohl als auch die Existenz einer Pikrinsäureverbindung weisen auf β-Methylanthracen hin.

Das erhaltene Methylanthranol lässt sich acetylieren: 3 g Substanz werden in wenig Eisessig gelöst und Acetylchlorid in erheblichem Ueberschuss hinzugefügt; das Gemisch wird 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Salzsäureentwicklung hat dann aufgehört; nachdem vorsichtig Wasser zugesetzt worden ist, scheiden sich nach 1—2tägigem Stehen glänzend weisse Nadeln aus; dieselben zeigen nach sorgfältigem Absaugen und Auswaschen mit Wasser den Schmelzpunkt 128° und sind sofort rein.

Eine Verbrennung zeigte folgendes Resultat:

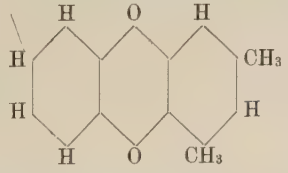
I. Angewandte Substz. 0,1343 g
Gefunden: 0,3991 g CO_2 = 81,05 % C.
0,0670 g H_2O = 5,6 % H.

II. Angewandte Substz. 0,10385 g
Gefunden: 0,3082 g CO_2 = 80,9 % C.
0,0545 g H_2O = 5,8 % H.

Berechnet für  81,6 % C.
5,6 % H.

Eine Probe des Acetylkörpers gab mit Alkohol und Kalilauge erwärmt das Anthranol zurück. Teilweise Chinonbildung ist dabei allerdings nicht zu vermeiden.

Reduktion des m-Dimethylanthrachinon.

Schmp. 162° 

Dieses Anthrachinon wurde bisher nur von Elbs einer Reduktion mittelst Zinkstaub und Ammoniak unterworfen und das Reaktionsprodukt genauer untersucht (s. Tabelle). Er erhielt ein der Struktur nach hypothetisches Dimethylanthra-

cylen mit dem Schmelzpunkt 85° und ein Dimethylanthranol als Nebenprodukt (Schmp. 155°).

Das m-Dimethylanthrachinon giebt die Liebermannsche Anthrachinonreaktion; die Claus'sche Reaktion (Erwärmung mit Alkohol und Natriumamalgam) gestattet eine Unterscheidung zwischen Anthrachinon und Dimethylanthrachinon. Ersteres giebt eine moosgrüne, letzteres eine braunviolette Färbung. Auch auf dieses Anthrachinon liess ich Zinn, Eisessig und Salzsäure einwirken.

10 g reines m-Dimethylanthrachinon werden in 250 g siedendem Eisessig gelöst und mit 30—40 g Zinn der Reduktion unterworfen. Allmählich fügt man ca. 30 ccm. conc. Salzsäure zu. Die Lösung in Eisessig hat eine dunklere Färbung, als diejenige des Monomethylanthrachinons, wodurch die Erkennung des Endes der Reaktion wesentlich erleichtert wird. Dieselbe ist auch früher beendet, als im ersten Falle, denn schon nach 1—2 Stunden hellt sich die dunkelgelbe Lösung auf und wird nahezu wasserhell, auch bei verlängerter Einwirkung des nascierenden Wasserstoffes verändert sie sich nicht mehr. Das Gemisch wird nunmehr durch Glaswolle in mit Eis gekühltes Wasser filtriert, sofort scheiden sich gelbe krystallinische Massen aus, die sich sehr leicht auswaschen, absaugen und trocknen lassen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton werden gelbe, seidenweiche Nadeln vom Schmelzpunkt 105° erhalten; dieselben sind schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Ligorïn, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, Benzol, Chloroform und Aether, kaum löslich in Wasser. 100 Teile siedender Alkohol lösen 24,2 Teile. Zwei Verbrennungen lieferten folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz: 0,1972 g
Gefunden: 0,6227 g CO_2 = 86,12 % C.
„ 0,11735 g H_2O = 6,6 % H.

II. Angewandte Substanz: 0,2040 g
Gefunden: 0,6480 g CO_2 = 86,6 % C.
„ 0,1089 g H_2O = 5,93 % H.

Berechnet für $C_6H_4\langle \overset{CH}{\underset{C(OH)}{|}} \rangle C_6H_2.(CH_3)_2$ C = 86,5 %

H = 6.30 %

Diese Elementaranalysen weisen ebenfalls auf die Anwesenheit eines Dimethylanthranols hin. Um diesen Charakter näher zu belegen, wurden wieder folgende drei Operationen ausgeführt.

1. Eine Probe wird mit Chromsäure in Eisessiglösung zu Dimethylanthrachinon oxydiert.
2. Die alkalische Lösung des Dimethylanthranols wird mittelst Durchsaugens heisser Luft ebenfalls zu Dimethylanthrachinon oxydiert.
3. Ergiebt eine Beckmannsche Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung folgendes Resultat:

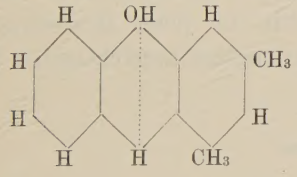
Angew. Substanz	s	= 0,4810 g
Lösungsmittel Phenol	L	= 22 g
Schmelzpunkt des Phenols		3,96°
„ der Mischung		3,16°
Temperaturerniedrigung	Δ	= 0,80°
Konstante des Phenols	K	= 7500.

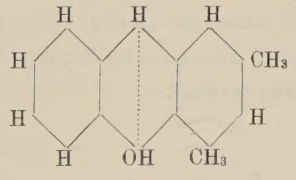
Nach Formel $M = K \frac{s}{\Delta L}$; M = 205.

M berechnet = 222.

Darnach ist das erhaltene Reduktionsprodukt als ein Anthranol anzusehen.

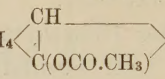
Wie schon erwähnt fand Elbs bei seinen Untersuchungen ebenfalls ein Dimethylanthranol, aber als Nebenprodukt und, was auffällig erscheint, mit dem Schmelzpunkt 155°. Nähere Ermittlungen über die Isomerie beider Körper wurden nicht angestellt. Dass eine Isomerie möglich ist, erkennt man leicht bei der Betrachtung der in Frage kommenden, beiden Konstitutionsformeln





Das m-Dimethylanthranol lässt sich ebenfalls acetylieren. Das Verfahren ist dasselbe, wie es beim β-Methylanthrachinon beschrieben wurde. Es werden blassgelbe, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 150° erhalten. Dieselben lieferten durch Verseifung ebenfalls wieder das Ausgangsprodukt zurück und lieferten bei einer Verbrennung folgende Werte:

Angewandte Substanz: 0,2126 g
Gefunden: 0,17295 g CO_2 = 81,3 % C.
0,01331 g H_2O = 6,2 % H.

Berechnet für  81,54 % C.
6,16 % H.

Die Vermutung, dass sich die bei meinen Untersuchungen absultierenden Körper als Anthranole und vielleicht auch als Dianthryle ausweisen würden, hat sich mithin nur teilweise bestätigt, denn einen, einem Dianthryl ähnlichen, Körper zu beobachten und zu isolieren ist mir nicht gelungen. Selbst äusserst energische Reduktion vermochte nur das β-Methylanthrachinon weiter, in diesem Falle zu einem β-Methylanthracen zu reduzieren, während das m-Dimethylanthrachinon der weiteren Einwirkung erfolgreich widerstand. Das nicht methylierte Anthrachinon hingegen lässt sich leicht in Dianthryl überführen, wie Liebermann und Gimbel beobachteten, und auch ich in den Voruntersuchungen leicht erkennen konnte.

Vorstehende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Hr. Prof. Dr. K. Elbs im Phys.-chem. Institut der Universität Giessen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir in jeder Beziehung erwiesene freundliche Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Franz Hermann Eckhardt, wurde geboren am 5. Oktober 1867 zu Schönfeld bei Annaberg. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Realgymnasium zu Annaberg, welche Anstalt ich Ostern 1887 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich nach Ableistung meiner Militärpflicht dem Studium der Chemie zu widmen. Drei Semester studierte ich unter Leitung der Professoren Hempel, Schmitt, Dopler und Helm am Polytechnikum zu Dresden; sechs Semester unter v. Hofmann, Tiemann, Gabriel und Klein in Berlin. Meine Studien beendigte ich in Giessen, daselbst waren die Professoren Lellmann †, Elbs, Himstedt und Streng meine Lehrer.